

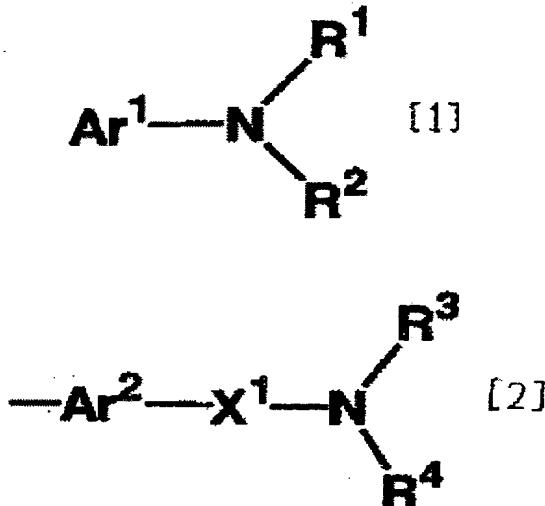
MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

Patent number: JP2003129043
Publication date: 2003-05-08
Inventor: TANAKA HIROAKI; SUGANO MAKI; YAGI TADAO;
Applicant: TOYO INK MFG CO
Classification:
- international: C07C211/54; C07C217/94; C07C323/37; C07D209/86;
 C07F7/08; C09K11/06; H05B33/14; C07C217/92;
 C07C211/00; C07C323/00; C07D209/00; C07F7/00;
 C09K11/06; H05B33/14; C07C217/00; (IPC1-7):
 C07C211/54; C07C217/92; C07C217/94; C07C323/37;
 C07D209/86; C07F7/08; C09K11/06; H05B33/14
- european:
Application number: JP20010328707 20011026
Priority number(s): JP20010328707 20011026

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003129043

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL (electroluminescent) element expressing a high emission brightness in colors from yellow to red and a long life, and to obtain a material for the organic EL element, capable of satisfying the element. **SOLUTION:** The material for the organic electroluminescent element is characterized by a compound expressed by formula (1) [Ar<1> is a perlenyl group; R<1> and R<2> are each a substituted or unsubstituted monovalent aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an aliphatic heterocyclic group or an aromatic heterocyclic group and at least either of R<1> and R<2> is a monovalent organic residue represented by formula (2) (Ar<2> is a substituted or unsubstituted divalent organic hydrocarbon group, or the like; X<1> is a direct bond, O, S, or the like)].



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-129043

(P 2 0 0 3 - 1 2 9 0 4 3 A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード	(参考)
C09K 11/06	620	C09K 11/06	620	3K007
	635		635	4C204
	645		645	4H006
	660		660	4H049
H05B 33/14		H05B 33/14		B
		審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全43頁) 最終頁に続く		

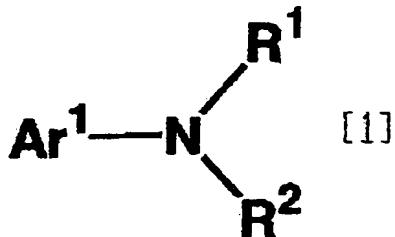
(21)出願番号	特願2001-328707(P 2001-328707)	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日	平成13年10月26日(2001.10.26)	(72)発明者	田中 洋明 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72)発明者	菅野 真樹 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72)発明者	八木 弹生 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

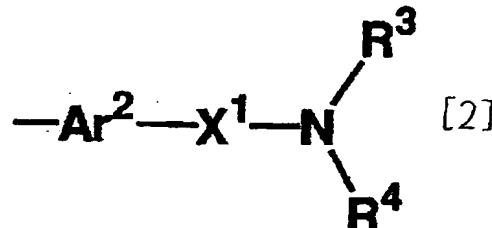
(57)【要約】 (修正有)

【課題】黄色～赤色の高い発光輝度と長寿命を示す有機EL素子と、それを満足しうる有機EL素子用材料を提供すること。

【解決手段】下記一般式〔1〕で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。



[式中、 Ar^1 は、ベリレニル基、 R^1 および R^2 は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基であって、 R^1 および R^2 の少なくとも一つは、下記一般式〔2〕で表される1価の有機残基である。]



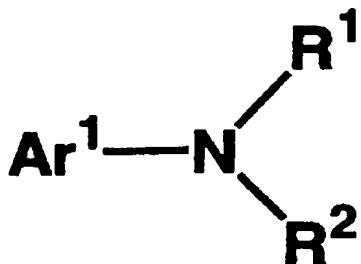
[式中、 Ar^2 は、置換または無置換の2価の芳香族炭化水素基など、 X^1 は、直接結合、O、Sなどを表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕

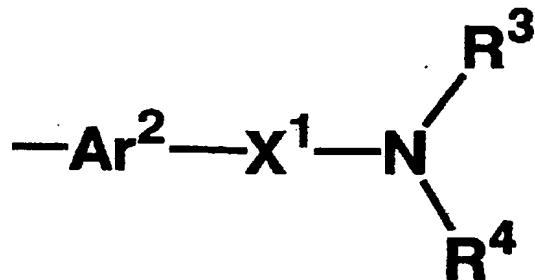
【化1】



〔式中、Ar¹は、置換もしくは未置換のペリレニル基、R¹およびR²は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基であって、R¹およびR²の少なくとも一つは、下記一般式〔2〕で表される1価の有機残基である。Ar¹とR¹、Ar¹とR²、R¹とR²は、互いに結合して環を形成していても良い。〕

一般式〔2〕

【化2】



〔式中、Ar²は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、R³およびR⁴は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基、X¹は、直接結合、O、S、=C(R⁵)R⁶、=Si(R⁷)R⁸のいずれかである（ここに、R⁵～R⁸は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基のいずれかである）。Ar²とR³、Ar²とX¹、Ar²とR⁴、Ar²とR¹、X¹とR³、X¹とR⁴、R³とR⁴は、互いに結合して環を形成していても良い。〕

【請求項2】Ar¹が、置換もしくは未置換の3-ペリレニル基であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項3】Ar¹が、未置換の3-ペリレニル基であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項4】R¹およびR²が、いずれも一般式〔2〕で表される1価の有機残基であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項5】X¹が、直接結合であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項6】陽極と陰極とからなる一对の電極間に一層または多層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1ないし5いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】陽極と陰極とからなる一对の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1ないし5いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用材料およびそれを用いた有機EL素子に関する。さらに詳しくは、長寿命を有し、黄色～赤色の高輝度発光を得ることのできる有機EL素子用材料およびそれを用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（AppL Phys. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年発行

参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~10Vの直流電圧で輝度は数1000(c d/m²)、最大発光効率は1.5(1m/W)を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】有機EL素子の中でも、特に黄色から赤色の発光を得るために有機EL素子用発光材料について
は、C. H. Chenら著、Macromol. Sym p., 第125号、34~36頁および49~58頁、
1997年発行に記載されているDCM、DCJ、DC
10 JT、DCJT Bといった4H-ピラン誘導体が黄色から赤色の発光を得るために有機EL素子用発光材料として報告されているが、発光輝度が低いという問題があった。

【0005】一方、ペリレン構造を有する有機EL素子用発光材料については、例えば、特開平11-1448
69号公報、特開2001-11031号公報、特開2
001-176664号公報に記載されているモノおよびジアミノペリレン化合物等が知られている。

【0006】

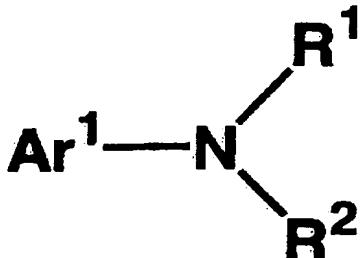
【発明が解決しようとする課題】従来の技術に述べた黄色~赤色の高輝度発光を得るために有機EL素子用発光材料は、いずれも充分な発光輝度を有しておらず、寿命が短いという欠点があった。一方、ペリレンは平面性の高い分子構造であるため、有機EL素子用発光材料として用いる場合、濃度消光等の好ましくない現象が発生し易い。そのため、従来の技術に述べたように、ペリレンに結合するアミノ基の数を増やしたり、立体的に嵩高い置換基を導入する等の改良が試みられているが、それに伴う分子量の増大によって、溶剤に対する溶解性の低下や、素子作成時の蒸着性が悪くなるといった作業性の悪化という懸念がある。そのため、より一層の高い発光輝度と長い寿命を持った有機EL素子用材料が求められていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、下記一般式[1]で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0008】一般式[1]

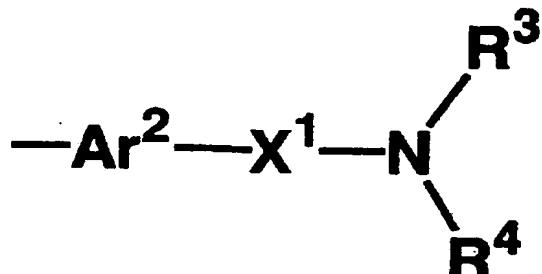
【化3】



【式中、Ar¹は、置換もしくは未置換のペリレニル基、R¹およびR²は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基であって、R¹およびR²の少なくとも一つは、下記一般式[2]で表される1価の有機残基である。Ar¹とR¹、Ar¹とR²、R¹とR²は、互いに結合して環を形成していても良い。】

【0009】一般式[2]

【化4】



【式中、Ar²は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、R³およびR⁴は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基、X¹は、直接結合、O、S、=C(R⁵)R⁶、=Si(R⁷)R⁸のいずれかである（ここに、R⁵～R⁸は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基のいずれかである）。Ar²とR³、Ar²とX¹、Ar²とR⁴、Ar²とR⁶、X¹とR³、X¹とR⁶、R³とR⁶は、互いに結合して環を形成していても良い。】

【0010】また、本発明は、Ar¹が、置換もしくは未置換の3-ペリレニル基であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0011】また、本発明は、Ar¹が、未置換の3-ペリレニル基であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0012】また、本発明は、R¹およびR²が、いずれも一般式[2]で表される1価の有機残基であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0013】また、本発明は、X¹が、直接結合であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0014】また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を

含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0015】また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0016】また、本発明は、さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まずはじめに、本発明の有機EL素子用材料である一般式【1】で表される化合物について説明する。

【0018】まず、一般式【1】中のA_{r'}は、置換もしくは未置換のペリレニル基を表し、未置換のペリレニル基としては、1-ペリレニル基、2-ペリレニル基、3-ペリレニル基があげられる。これらペリレニル基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。そのような置換基としては、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等があげられる。

【0019】ここで、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基があげられる。

【0020】したがって、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシリル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基があげられる。

【0021】また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2～18のアルケニル基があげられる。

【0022】また、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基があげられる。

【0023】また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シク

ロヘキシリル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基、2-ボルニル基、2-イソボルニル基、1-アダマンチル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基があげられる。

【0024】さらに、1価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の1価の単環、縮合環、環集合芳香族炭化水素基があげられる。ここで、炭素数6～30の1価の単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基等の炭素数6～30の1価の単環芳香族炭化水素基があげられる。

【0025】また、1価の縮合環芳香族炭化水素基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ビレニル基、2-トリフェニレル基、1-ビレニル基、2-ビレニル基、1-ペリレニル基、2-ペリレニル基、3-ペリレニル基、2-トリフォニレニル基、2-インデニル基、1-アセナフチレニル基、2-ナフタセニル基、2-ベンタセニル基等の炭素数10～30の1価の縮合環炭化水素基があげられる。

【0026】また、1価の環集合芳香族炭化水素基としては、o-ビフェニル基、m-ビフェニル基、p-ビフェニル基、テルフェニル基、7-(2-ナフチル)-2-ナフチル基等の炭素数12～30の1価の環集合炭化水素基があげられる。

【0027】また、1価の脂肪族複素環基としては、3-イソクロマニル基、7-クロマニル基、3-クマリニル等の炭素数3～18の1価の脂肪族複素環基があげられる。

【0028】また、1価の芳香族複素環基としては、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基等の炭素数3～30の1価の芳香族複素環基があげられる。

【0029】また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0030】また、アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、2-ボルニルオキシ基、2-イソボルニルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基等の炭素数1～18のアルコキシル基があげられる。

【0031】また、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基といった炭素数6～30のアリールオキシ基があげられる。

【0032】また、アルキルチオ基としては、メチルチ

オ基、エチルチオ基、*t*er*t*-ブチルチオ基、ヘキシリチオ基、オクチルチオ基といった炭素数1～18のアルキルチオ基があげられる。

【0033】また、アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-*t*er*t*-ブチルフェニルチオ基といった炭素数6～30のアリールチオ基があげられる。

【0034】また、置換アミノ基としては、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-フェニル-N-メチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ビス(m-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-ビフェニル)アミノ基、ビス[4-(4-メチル)ビフェニル]アミノ基、N- α -ナフチル-N-フェニルアミノ基、N- β -ナフチル-N-フェニルアミノ基等の炭素数2～16の置換アミノ基があげられる。

【0035】また、アシル基としては、アセチル基、ブロピオニル基、ピバロイル基、シクロヘキシカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、アニソイル基、シンナモイル基等の炭素数2～18のアシル基があげられる。

【0036】また、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等の炭素数2～18のアルコキシカルボニル基があげられる。

【0037】また、アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の炭素数2～18のアリールオキシカルボニル基があげられる。

【0038】また、アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等の炭素数2～18のアルキルスルホニル基があげられる。

【0039】また、アリールスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等の炭素数2～18のアリールスルホニル基があげられる。

【0040】上に述べた置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。以上述べた一般式〔1〕中のA_{r'}としては、置換もしくは未置換の3-ペリレニル基が好ましく、未置換の3-ペリレニル基が特に好み。この理由として、ペリレンの3位にアミノ基が結合するような構造である場合、ペリレン環とアミノ基とのなす角が比較的同一平面に保たれるため蛍光性が強くなり、有機エレクトロミネッセンス素子として用いた場合の発光輝度が向上するためと考えられるためである。

【0041】また、置換3-ペリレニル基における置換

基の中で好ましい置換基としては、アルキル基、1価の芳香族炭化水素基、1価の芳香族複素環基、アリールオキシ基、アリールチオ基があげられ、特に好ましい置換基としては、アルキル基、1価の単環芳香族炭化水素基、1価の結合環芳香族炭化水素基、1価の環集合芳香族炭化水素基、1価の芳香族複素環基があげられる。

【0042】また、上に述べた好ましい置換基の内、置換基の炭素数としては1～18が好ましく、1～12がさらに好ましい。この理由として、これら置換基の炭素数が多くなると、溶剤に対する溶解性が乏しくなるため、精製が困難になるだけでなく、素子作成時の作業性が悪くなる、また蒸着によって素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなるといった懸念が考えられるためである。

【0043】次に、一般式〔1〕中のR'およびR'について説明する。R'およびR'は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基であって、R'およびR'の少なくとも一つは、一般式〔2〕で表される1価の有機残基である。ここでいう置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基とは、A_{r'}の置換基で説明した置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基と同義である。

【0044】ここで、一般式〔2〕について説明する。まず、一般式〔2〕中のA_{r'}は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基を表す。ここでいう置換基とは、A_{r'}で説明した置換基と同義である。

【0045】ここでいう2価の芳香族炭化水素基とは、2価の単環もしくは結合環、環集合芳香族炭化水素基を意味し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、ピフェニレン基、p-テルフェニル-4,4'-ジイル基、m-テルフェニル-3,3'-ジイル基、m-テルフェニル-4,4'-ジイル基、[1,2'-ビナフタレン]-4,5'-ジイル等の炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0046】また2価の芳香族複素環基とは、2価の単環もしくは結合環、環集合芳香族複素環基を意味し、例えば、2,5-フリレン基、2,5-チエニレン基等の炭素数4～30の2価の芳香族複素環基があげられる。

【0047】以上述べたA_{r'}における2価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基の内、好ましいものとしては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等

の炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0048】さらに、一般式〔2〕中のR¹およびR²は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基を表す。ここでいう置換基とは、Ar^{r'}で説明した置換基と同義である。また、ここでいう置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基とは、それぞれ、Ar^{r'}の置換基で説明した置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基と同義である。

【0049】さらに、一般式〔2〕中のX'は、直接結合、O、S、=C(R⁵)R⁶、=Si(R⁷)R⁸のいずれかである（ここに、R⁵～R⁸は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基のいずれかである）。ここで、R⁵～R⁸における置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基とは、Ar^{r'}で説明した置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基と同義である。

【0050】一般式〔1〕中のR¹およびR²としては、少なくとも一つが一般式〔2〕で表される1価の有機残基であれば良いが、いずれも一般式〔2〕で表される1価の有機残基であることが好ましい。この理由として、R¹およびR²が、いずれも一般式〔2〕で表される1価の有機残基の場合、ペリレン環とアミノ基とのなす角が比較的同一平面に保たれつつも分子が立体的となるため、濃度消光等の好ましくない現象が抑えられるため、有機エレクトロルミネッセンス素子として用いた場合の発光輝度が向上するためと考えられるためである。さらに、一般式〔2〕中のX'が直接結合である場合、分子中の共役系が大きくなるため、発光輝度が向上すると考えられ特に好ましい。

【0051】以上、本発明の一般式〔1〕で表される化合物について説明したが、本発明の一般式〔1〕で表される化合物の分子量としては、2000以下が好ましく、1500以下がさらに好ましく、1000以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、溶剤

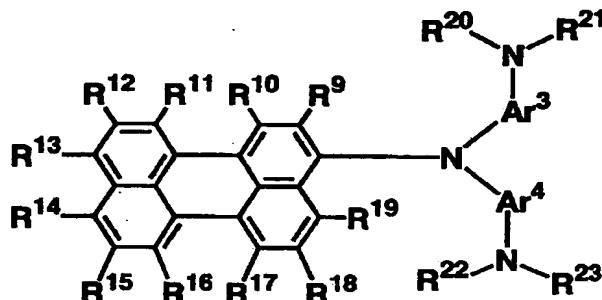
に対する溶解性が乏しくなるため、精製が困難になるだけでなく、素子作成時の作業性が悪くなる、また蒸着によって素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなるといった懸念が考えられるためである。

【0052】本発明の有機EL素子用材料を単独で発光層に使用して作成した素子は、通常、黄色～オレンジ色の高輝度発光を示すが、後述するように適当なドーピング材料と共に使用することで、高輝度を維持しつつ発光色を赤まで長波長化させることが可能となる。

【0053】以下に本発明の有機EL素子用材料として、特に好ましい化合物群の一般式を一般式〔3〕～一般式〔5〕として示す。

【0054】一般式〔3〕

【化5】

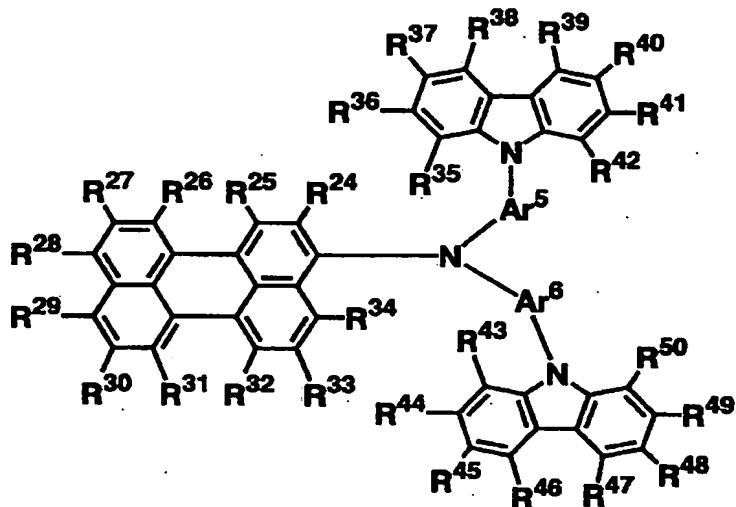


〔式中、R¹～R¹⁹は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、Ar^{r'}およびAr^{r''}は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、R²⁰～R²³は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基である。Ar^{r'}とR²⁰、Ar^{r'}とR²¹、R²⁰とR²¹、Ar^{r''}とR²²、Ar^{r''}とR²³、R²²とR²³、Ar^{r'}とAr^{r''}は、互いに結合して環を形成していても良い。〕。

【0055】上記一般式〔3〕中、R¹～R¹⁹は、水素原子、未置換の1価の脂肪族炭化水素基、または未置換の1価の芳香族炭化水素基が、Ar^{r'}およびAr^{r''}は、未置換の2価の芳香族炭化水素基または未置換の2価の芳香族複素環基が、R²⁰～R²³は、未置換の1価の芳香族炭化水素基または未置換の1価の芳香族複素環基が、好みのものとしてあげられる。

【0056】一般式〔4〕

【化6】

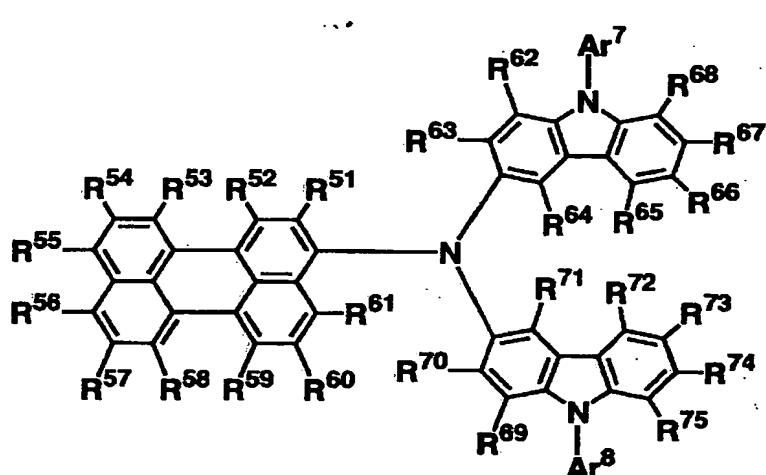


〔式中、R¹¹～R¹⁴は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、Ar¹およびAr²は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、R¹⁵～R¹⁸は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基である。〕。

【0057】上記一般式〔4〕中、R¹¹～R¹⁴は、水素原子、未置換の1価の脂肪族炭化水素基、または未置換の1価の芳香族炭化水素基が、Ar¹およびAr²は、未置換の2価の芳香族炭化水素基または未置換の2価の芳香族複素環基が、R¹⁵～R¹⁸は、水素原子、未置換の1価の脂肪族炭化水素基、または未置換の1価の芳香族炭化水素基が、好ましいものとしてあげられる。

【0058】一般式〔5〕

【化7】



〔式中、R⁵¹～R⁶¹は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、Ar⁷およびAr⁸は、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、R⁶²～R⁷⁵は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基である。〕。

【0059】上記一般式〔5〕中、R⁵¹～R⁶¹は、水素原子、未置換の1価の脂肪族炭化水素基、または未置換の1価の芳香族炭化水素基、Ar⁷およびAr⁸は、未置換の1価の芳香族炭化水素基が、R⁶²～R⁷⁵は、水素原子、未置換の1価の脂肪族炭化水素基、または未置換の1価の芳香族炭化水素基が好ましいものとしてあげられる。

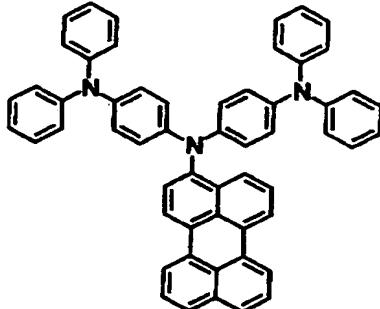
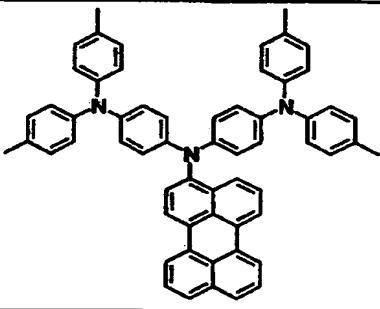
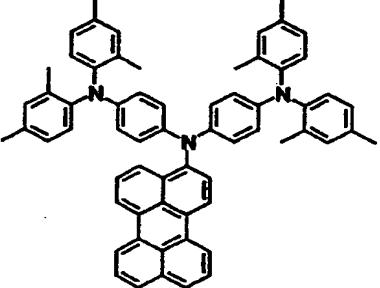
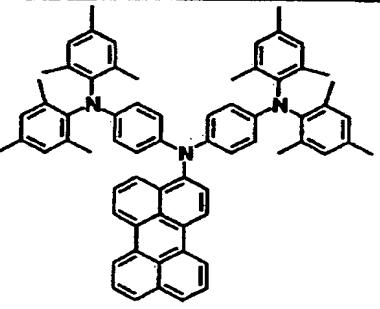
【0060】なお、一般式〔3〕～〔5〕の官能基の定義は、一般式〔1〕および〔2〕の官能基の定義と同じである。

【0061】以下、表1に本発明の有機EL素子用材料として用いることができる化合物の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない（ただ

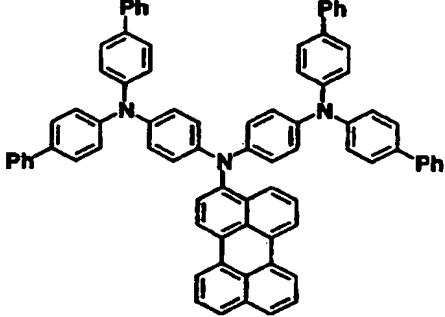
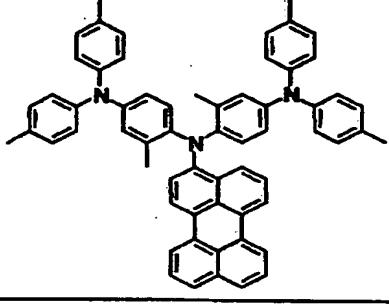
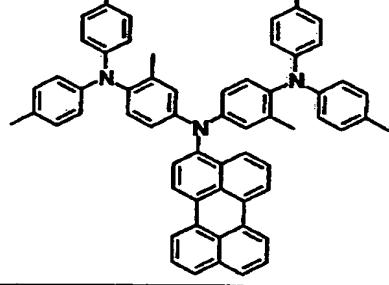
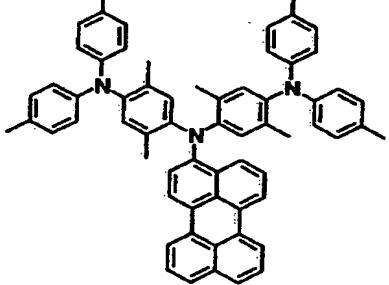
し、表1中、*t-Bu*は第3ブチル基を、*Ph*はフェニル基を、*Tol*はp-トリル基を表す)。

【0062】

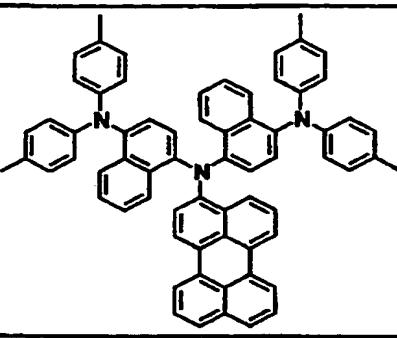
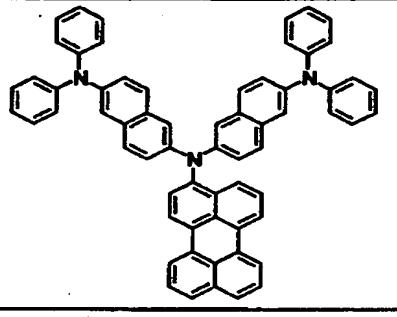
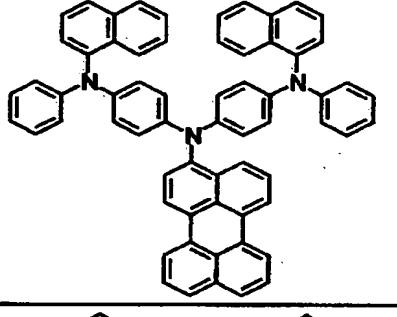
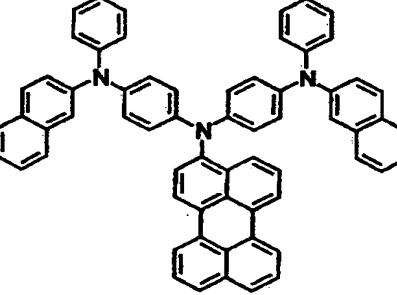
【表1】

化合物	化 学、構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

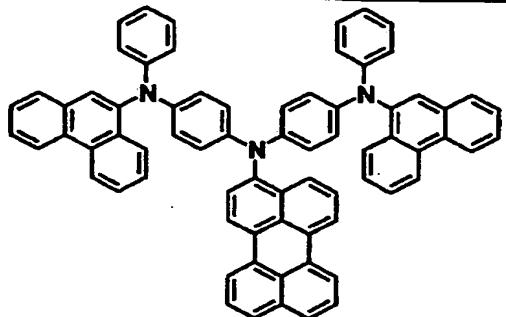
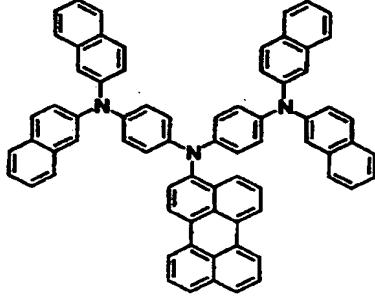
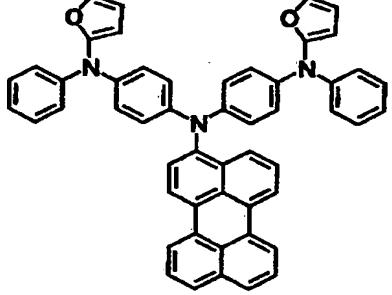
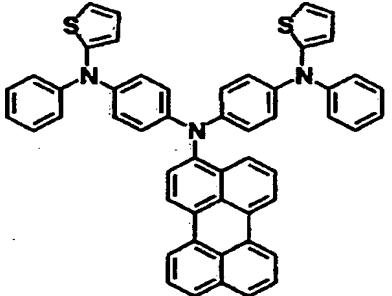
【0063】

化合物	化 学、構 造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

【0064】

化合物	化 学、構 造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

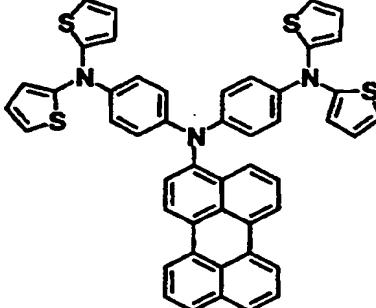
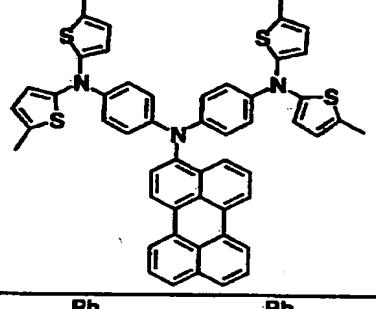
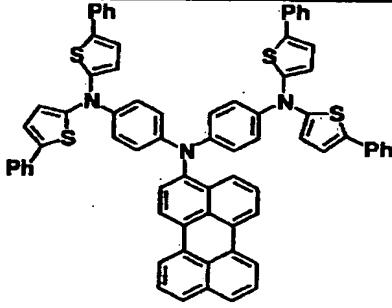
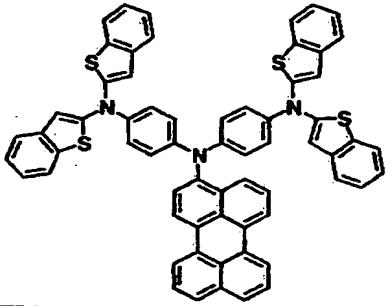
【0065】

化合物	化学、構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

[0066]

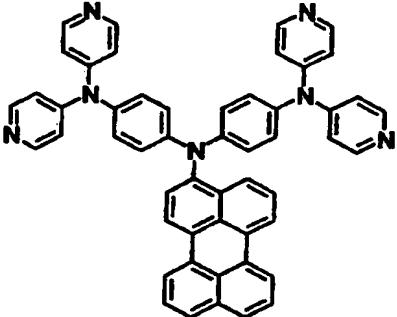
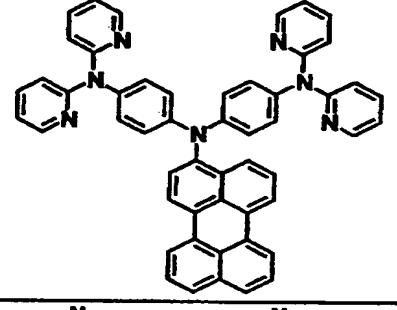
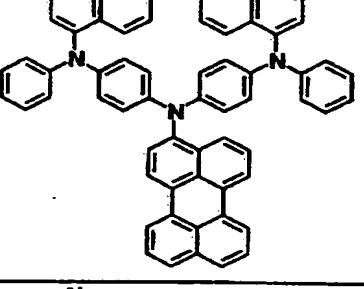
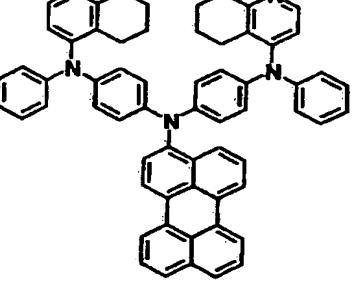
化合物	化 学、構 造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

【0067】

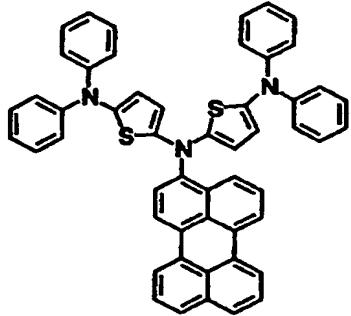
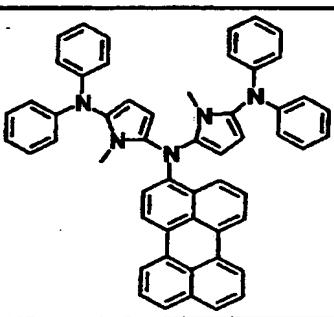
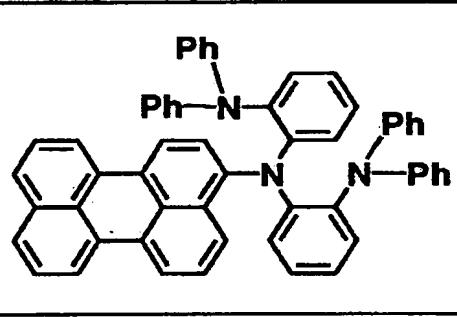
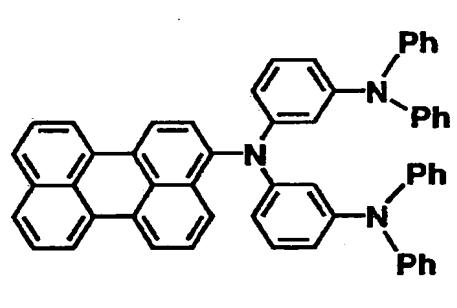
化合物	化 学、構 造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

【0068】

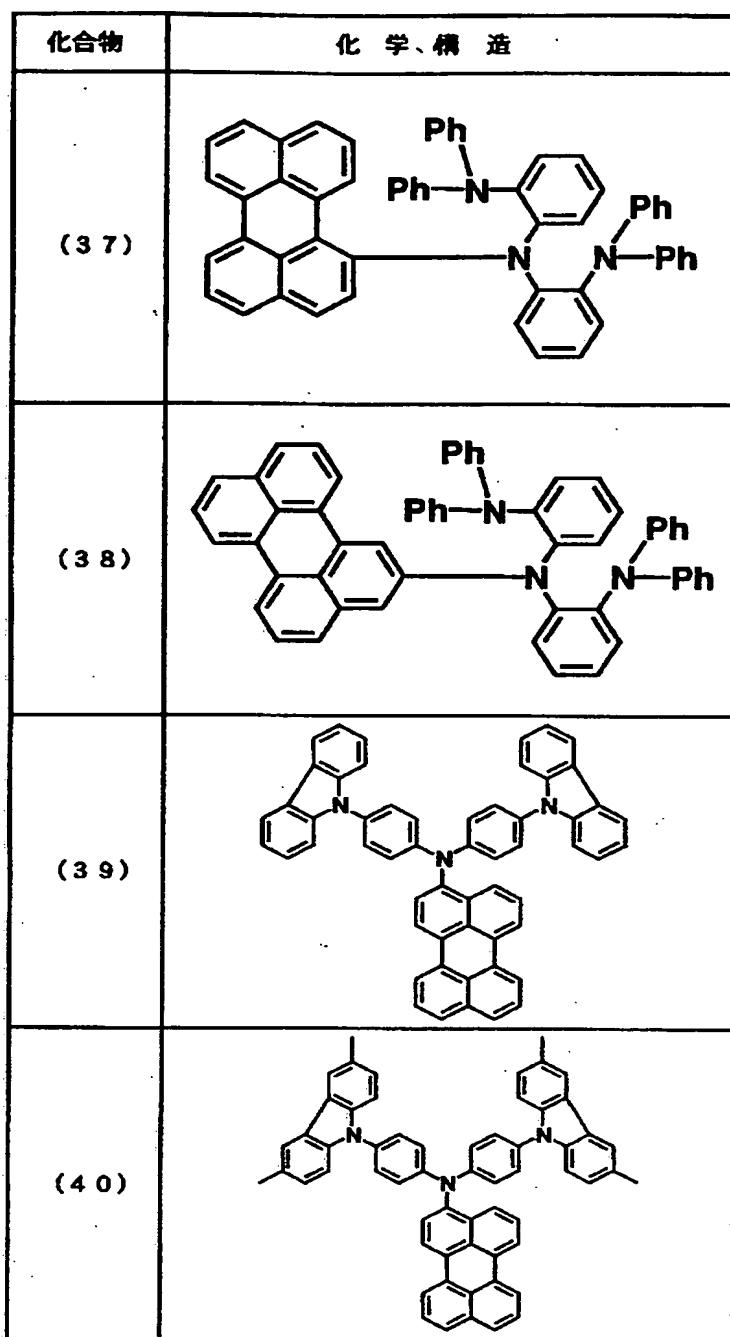
[0069]

化合物	化 学、構 造
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

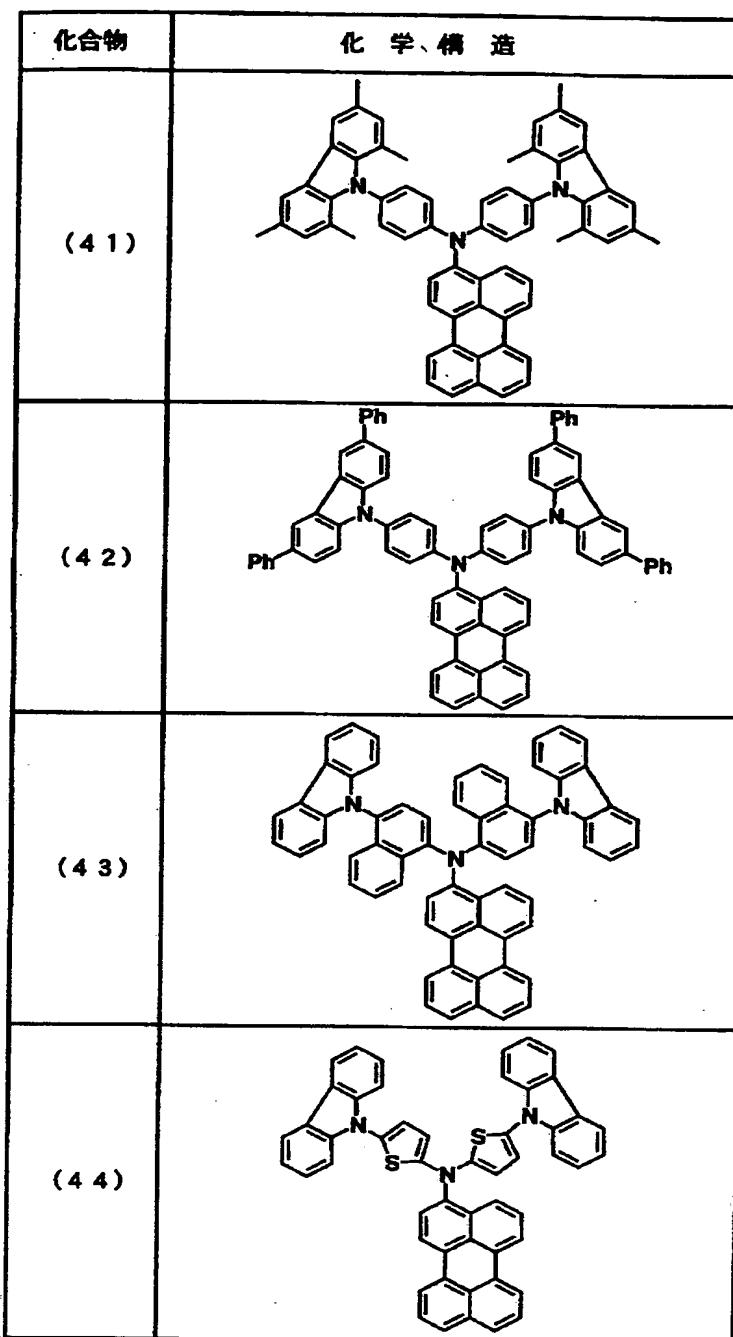
【0070】

化合物	化 学、構 造
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	

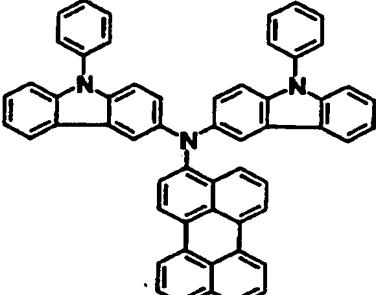
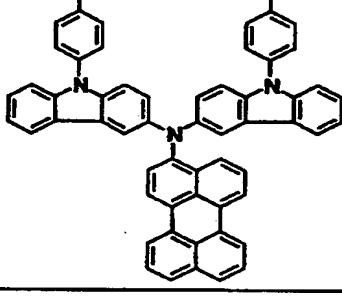
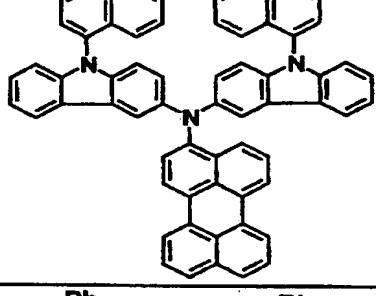
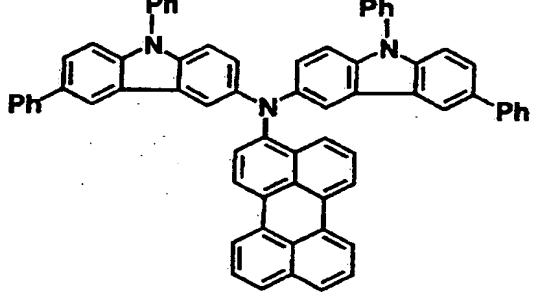
[0071]



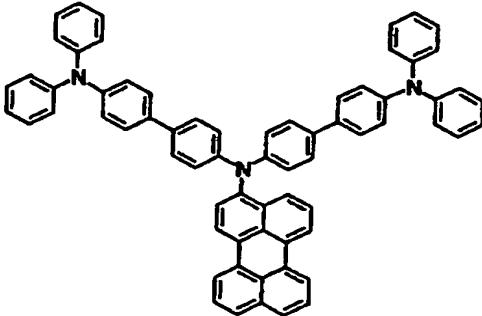
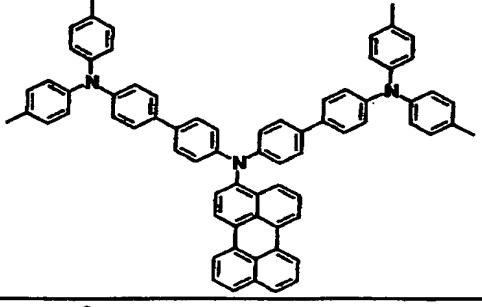
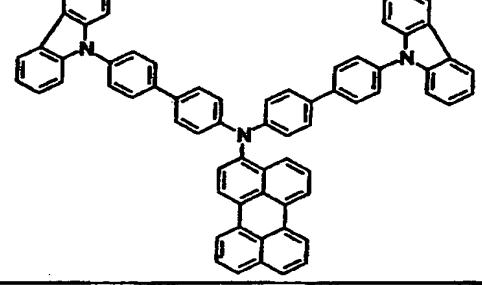
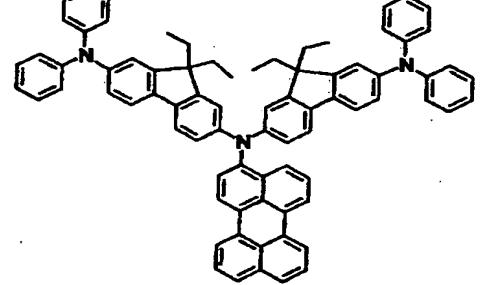
[0072]



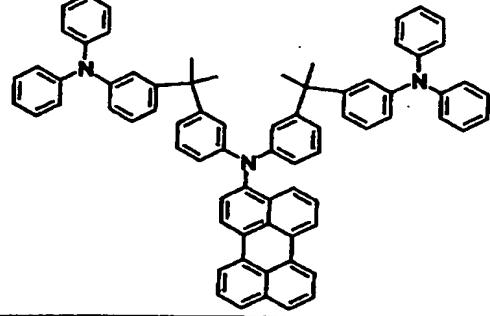
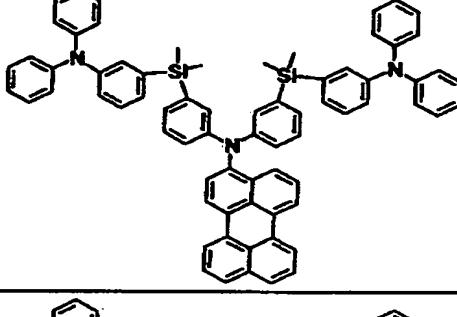
[0073]

化合物	化 学、構 造
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	

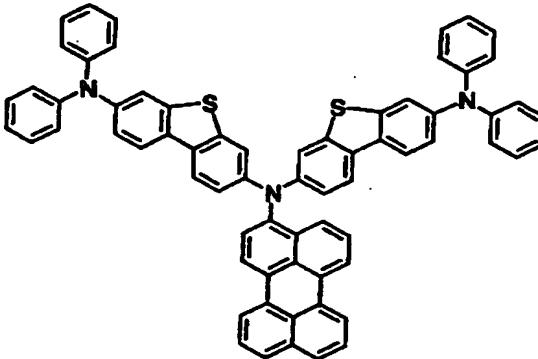
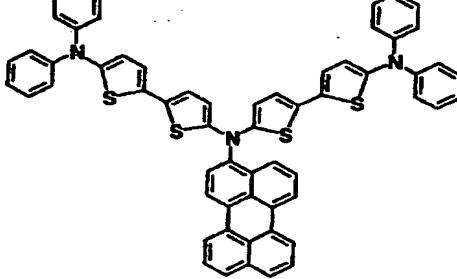
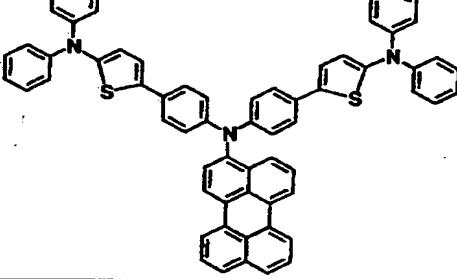
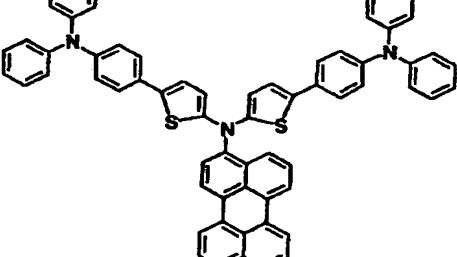
【0074】

化合物	化 学、構 造
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	

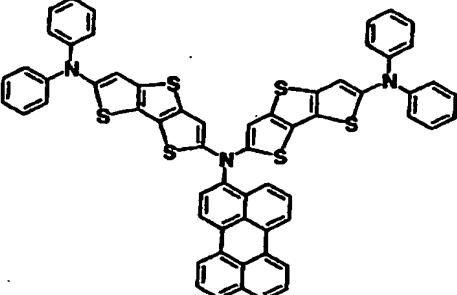
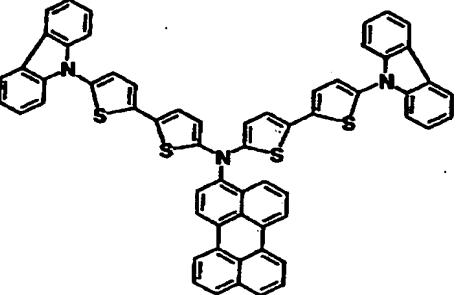
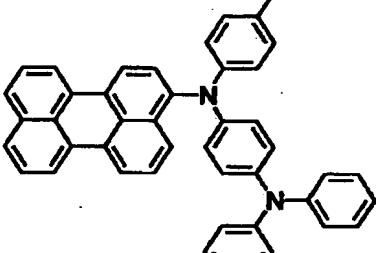
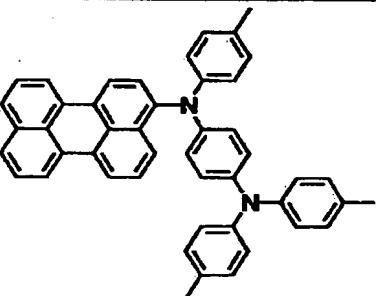
【0075】

化合物	化学構造
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	

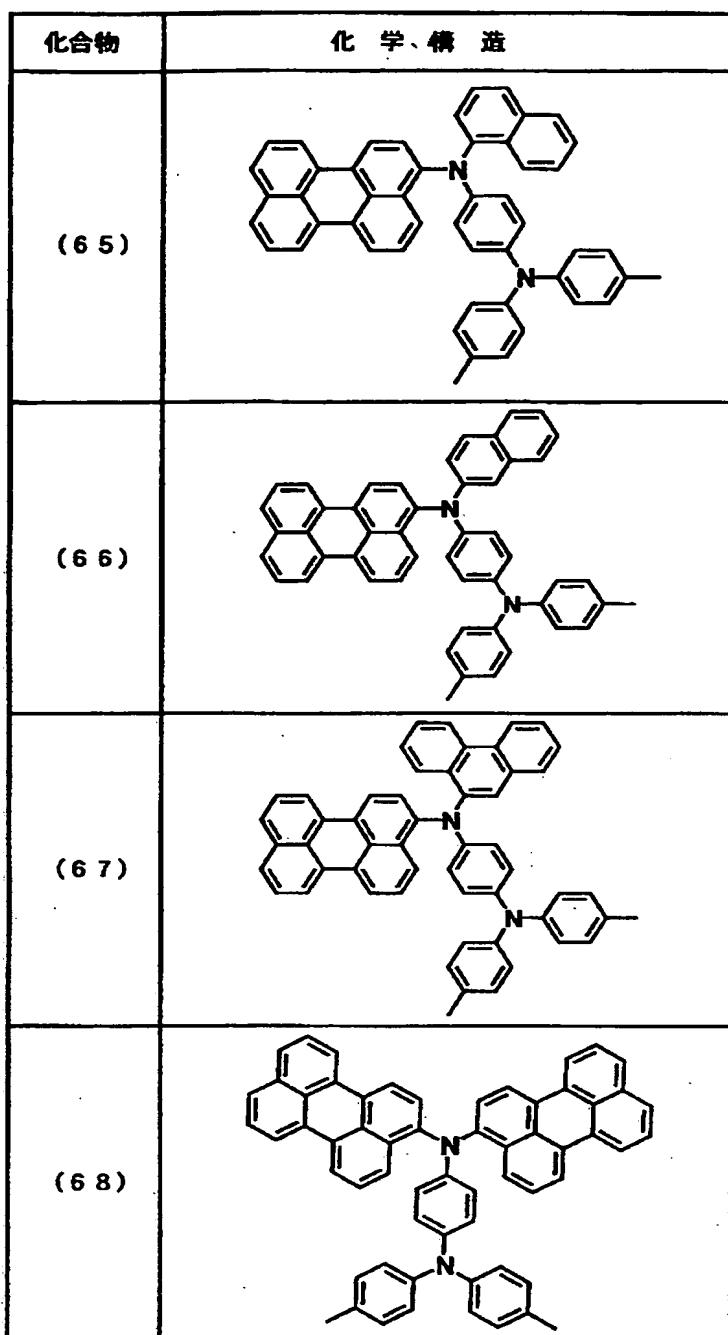
【0076】

化合物	化 学、構 造
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	

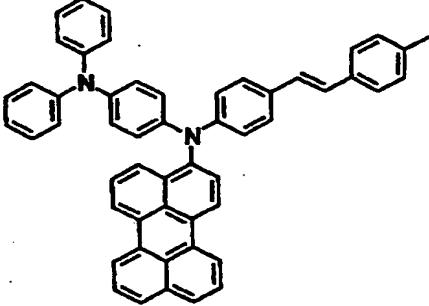
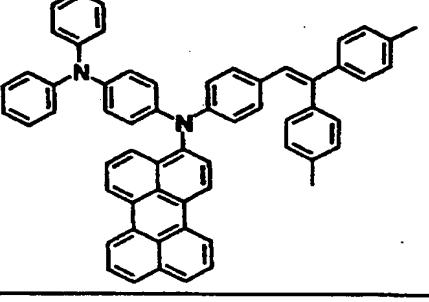
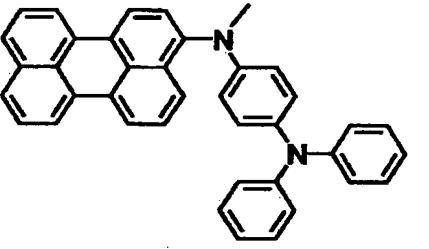
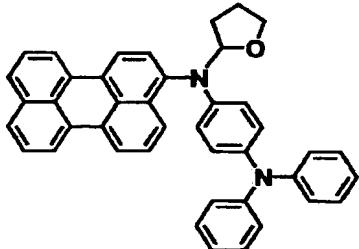
[0077]

化合物	化 学、構 造
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	

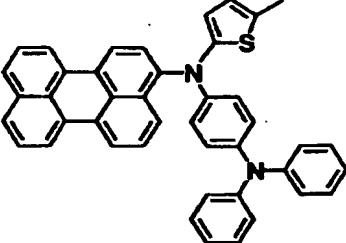
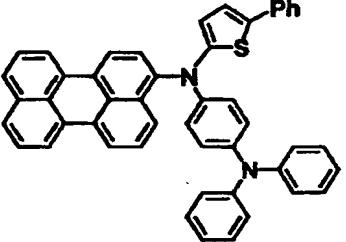
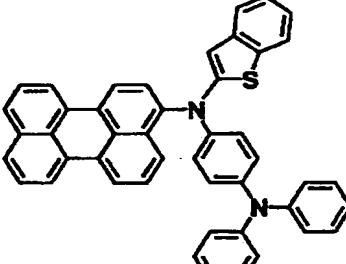
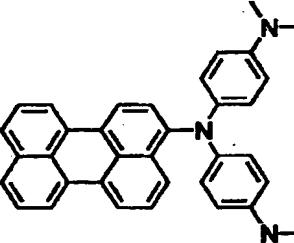
[0078]



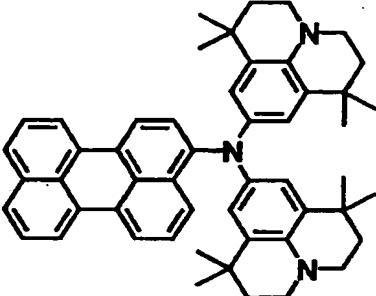
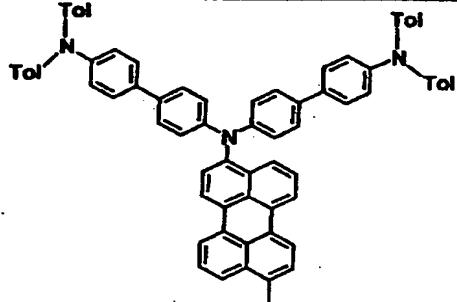
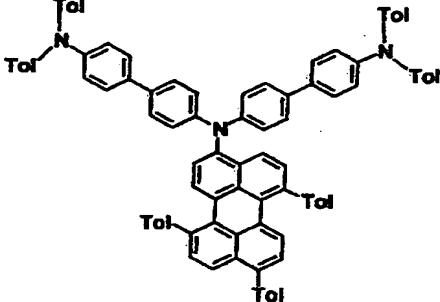
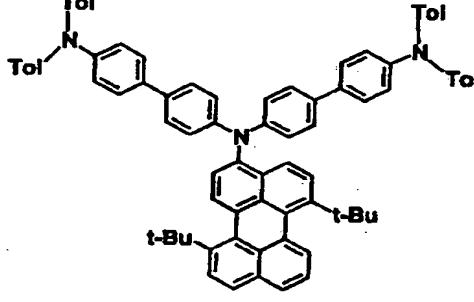
[0079]

化合物	化 学、構 造
(69)	
(70)	
(71)	
(72)	

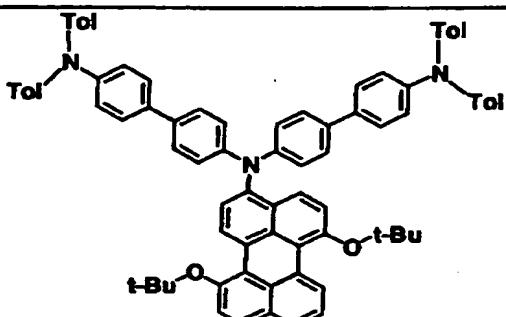
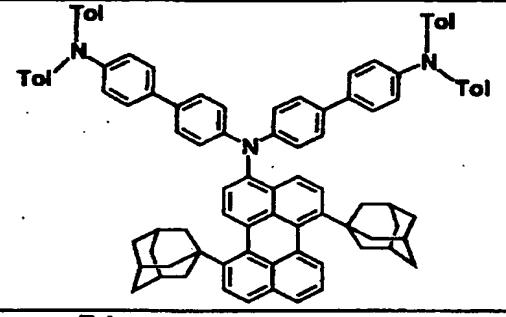
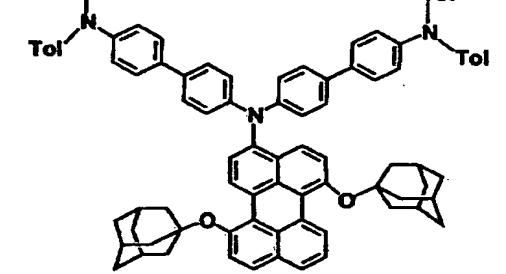
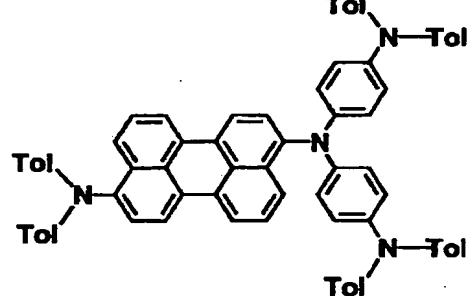
【0080】

化合物	化 学、構 造
(73)	
(74)	
(75)	
(76)	

【0081】

化合物	化 学、構 造
(77)	
(78)	
(79)	
(80)	

[0082]

化合物	化 学、構 造
(8 1)	
(8 2)	
(8 3)	
(8 4)	

【0083】

化合物	化 学、構 造
(85)	
(86)	
(87)	
(88)	

【0084】ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子であるが、ここで、一層型有機EL素子は、陽極と陰極との間に発光材料からなる発光層を有する。一方、多層型有機EL素子は、(陽極／正孔注入層／発光層／陰極)、(陽極／発光層／電子注入層／陰極)、(陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極)等の多層構成で積層した有機EL素子である。本発明の有機EL素子用材料は、前記いずれの層にも使用できるが、これら一層型ないし多層型有機EL素子の発光材料として好適に使用することができる。特に、本有機EL素子用発光材料を用いて一層型有機EL素子を作成する場合、陽極から注入した正孔

40 または陰極から注入した電子を発光材料まで効率よく輸送させるための正孔注入材料または電子注入材料を含有させることができる。

【0085】ここで、正孔注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を示し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような正孔注入材料の例としては、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサソ

ール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシリヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性ポリマー等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

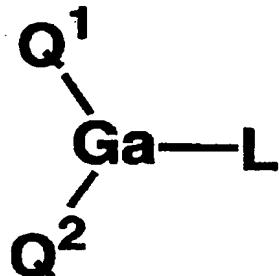
【0086】上記正孔注入材料の中でも特に効果的な正孔注入材料としては、芳香族三級アミン誘導体またはフタロシアニン誘導体があげられる。芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-フェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-メチルフェニル)-N,N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミン、N,N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、またはこれらの芳香族三級アミン骨格を有するオリゴマーまたはポリマーがあげられる。また、フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、ClI₂SiPc、(HO)₂AlPc、(HO)₂GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体があげられる。以上述べた正孔注入材料は、更に電子受容材料を添加して増感させることもできる。

【0087】一方、電子注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を示し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような電子注入材料の例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオビランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があげられる。また、セシウム等の金属をパソフェナントロリンにドープした無機／有機複合材料（例えば、高分子学会予稿集、第50卷、4号、660頁、2001年発行）も電子注入材料の例としてあげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0088】上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。ここで、金属錯体化合物の中でも、下記一般式[6]で示される化合物は好適に使用することができる。

一般式[6]

【化8】



[式中、Q¹およびQ²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、-OR (Rは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。)、-O-Ga-Q² (Q¹およびQ²は、Q¹およびQ²と同じ意味を表す。)で表される配位子を表す。]

【0089】ここで一般式[6]について説明する。一般式[6]で示される化合物のQ¹～Q²は、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体である。ここでいう置換基とは、一般式[1]中のR¹およびR²における置換基と同義である。

【0090】また、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。ここでいう置換基とは、一般式[1]中のR¹およびR²における置換基と同義である。また、置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基等をあげることができる。

【0091】したがって、一般式[6]で示される化合物の具体例としては、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム錯体、

ビス(2,4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2,5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム錯体等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、これら一般式[6]で示される化合物は、特開平10-88121号公報記載の方法により合成することが可能である。

【0092】その他、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等があげられる。

【0093】また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾール誘導体があげられ、具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があげられる。以上述べた電子注入材料は、更に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

【0094】また、本発明の有機EL素子用材料は、発

光層中にドーピングして使用することも可能である。この場合、本有機EL素子用材料は、以下に説明するホスト材料に対して0.001~50重量%の範囲で含有されることが好ましく、更には0.01~10重量%の範囲で含有されることがより好ましい。

【0095】本発明の有機EL素子用材料をドーピング材料として用いた時に共に使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、

10 ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾトリアゾール金属錯体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体等の電子輸送性材料。または、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、ベンジン型トリフェニルアミン誘導体、スチリルアミン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン誘導体等の正孔輸送性材料、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等があげられる。

20 【0096】また、本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、他の発光材料やドーピング材料を二種類以上組み合わせて使用することもできる。この場合は本発明の有機EL素子用材料はホスト材料として機能する場合もある。本発明の有機EL素子用材料と共に使用できる他の発光材料やドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビスチリル、ピラジン、シクロベンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があげられる。

30 【0097】本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、必要に応じて、他の発光材料やドーピング材料のみならず、先に述べた正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

40 【0098】さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれ

50

らの合金、ITO基板、NEASA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリビロール等の有機導電性ポリマーがあげられる。

【0099】また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される導電性材料は、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、フッ化リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金があげられる。ここで、合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例としてあげられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、調製時の加熱温度、雰囲気、真空中により制御可能ため、適切な比率からなる合金が調製可能である。これら陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0100】本発明の有機EL素子を効率良く発光させるためには、素子を構成する材料は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましく、同時に基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して蒸着やスパッタリング等の方法で作成することができる。特に、発光面の電極は、光透過率が10%以上であることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルファン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

【0101】また、本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンドローリング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなる。逆に膜厚が薄すぎると、ピンホール等が発生し、電界を印加しても充分な発光輝度が得ら難くなる。したがって、通常の膜厚は、1nmから1μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がより好ましい。

【0102】湿式成膜法の場合、各層は、それを構成する材料をトルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成する。ここで用いられる溶媒は单一あるいは混合したもののはずでも構わない。また、いずれの湿式成膜法においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切なポリマーと添加剤を使用しても良い。このようなポリマーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポ

リウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性ポリマー、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリビロール等の導電性ポリマーを挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等をあげることができる。本発明の材料を湿式で成膜する際には、各化合物の分子間の親和性が良いため、単独では凝集性が高く膜が不均一になりやすい化合物でも、凝集性の低い誘導体との混合材料にすることにより良好な膜を得ることができる。

【0103】また、本発明により得られた有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、さらに素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、ポリマー等により素子全体を被覆しても良い。

【0104】以上述べたように、本有機EL素子用材料を用いて作成した有機EL素子は、発光効率、最大発光輝度等の特性を向上させることができるのである。また、本有機EL素子は、低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も低減させることができるのである。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

【0105】

【実施例】以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。はじめに、実施例に先立って本発明の有機EL素子用材料の合成例を述べる。

【0106】合成例1

化合物(2)の合成方法

キシレン200ml中に、4-ブロモフェニルビス(4-メチルフェニル)アミン6.9g、3-アミノペリレン2.4g、ナトリウム-1-ブトキシド2.0g、酢酸パラジウム0.10gおよびトリ-1-ブチルホスフィン0.36gを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら2時間加熱還流した。放冷後濾過し、濾液を濃縮してシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物(2)5.2gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析による分析により構造を確認した。第1図にテトラヒドロフラン-d₄溶液中で測定した化合物(2)の¹H-NMRスペクトル(テトラメチルシランの吸収ピークを基準とする)を示す。

【0107】合成例2

化合物(3)の合成方法

トルエン100ml中に、4-ブロモフェニルビス(2,4-ジメチルフェニル)アミン10.3g、3-アミノペリレン3.4g、ナトリウム-1-ブトキシド3.2g、酢酸パラジウム0.12gおよびトリ-1-ブ

チルホスフィン0.41gを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら4時間加熱還流した。放冷後濾過し、濾液を濃縮してシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物(3)9.3gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析による分析により構造を確認した。第2図にトルエン溶液中で測定した化合物(3)の発光スペクトルを示す。

【0108】合成例3

化合物(39)の合成方法

キシレン500m1中に、9-(4-クロロフェニル)カルバゾール35.0g、3-アミノペリレン16.0g、ナトリウム-t-ブトキシド13.8g、酢酸パラジウム0.67gおよびトリ-t-ブチルホスフィン2.43gを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら8時間加熱還流した。放冷後濾過し、濾液を濃縮してシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物(39)30.1gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析による分析により構造を確認した。

第3図にCDCl₃溶液中で測定した化合物(39)の'H-NMRスペクトル(テトラメチルシランの吸収ピークを基準とする)を示す。

【0109】合成例4

化合物(49)の合成方法

キシレン500m1中に、ジフェニル-4-ヨードビフェニル-4-イルアミン19.7g、3-アミノペリレン5.3g、ナトリウム-t-ブトキシド5.4g、酢酸パラジウム0.22gおよびトリ-t-ブチルホスフィン0.81gを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら3時間加熱還流した。放冷後濾過し、濾液を濃縮してシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物(49)12.9gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析による分析により構造を確認した。第4図にテトラヒドロフラン-d₄溶液中で測定した

10

化合物(64)3.1gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析による分析により構造を確認した。第5図にテトラヒドロフラン-d₄溶液中で測定した化合物(64)の'H-NMRスペクトル(テトラメチルシランの吸収ピークを基準とする)を示す。

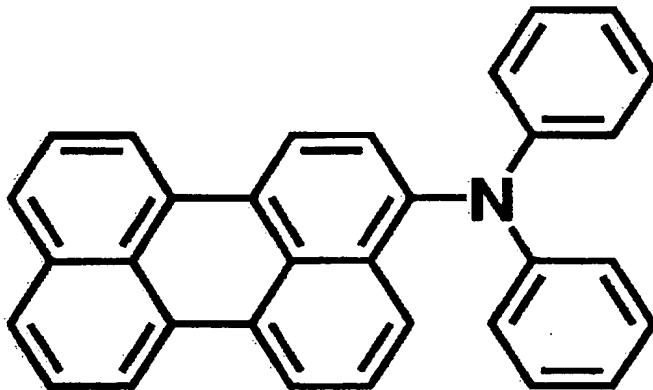
20

【0111】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。また、電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。尚、実施にあたって下記に示す公知の材料を用いた。

(比較化合物A)

【0112】

【化9】

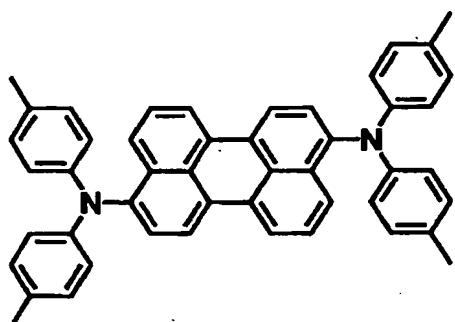


【0113】(比較化合物B)

【0114】

【化10】

65



【0115】(比較化合物C)

【0116】

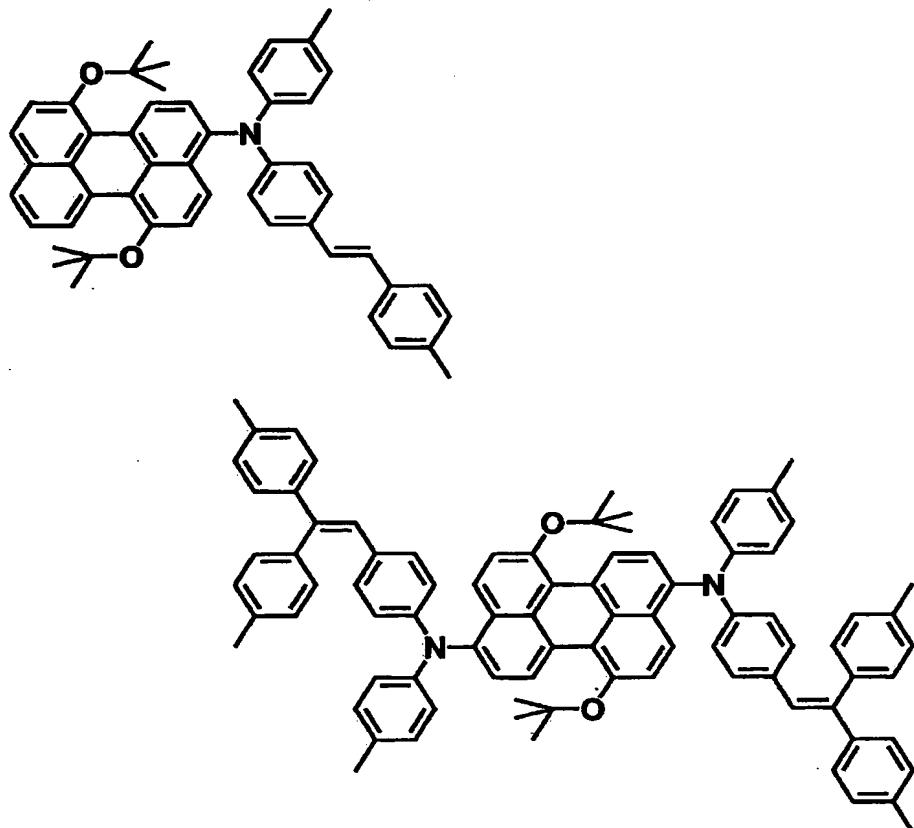
【化11】

66

【0117】(比較化合物D)

【0118】

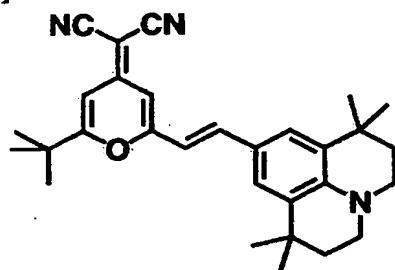
【化12】



【0119】(DCJTB)

【0120】

【化13】



【0121】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として 50

表1の化合物(1)、2,5-ビス(1-ナフチル)-
1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂40 (帝人化成:パンライトK-1300)を1:2:10
の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンドル
ティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その
上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合し
た合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子
を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発
光輝度550(cd/m²)、最大発光輝度740(cd/
m²)、発光効率0.49(lm/W)の発光が得
られた。

【0122】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

一メチルフェニル) -N, N' -ジフェニル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン(TPD)とポリビニルカルバゾール(PVK)を1:1の重量比で1, 2 -ジクロロエタンに溶解させ、スピンドーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(3)を蒸着し膜厚60nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度1300(cd/m²)、最大発光輝度1800(cd/m²)、発光効率0.71(1m/W)の発光が得られた。

【0123】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDとポリビニルカルバゾール(PVK)を1:1の重量比で1, 2 -ジクロロエタンに溶解させ、スピンドーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(5)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(A1q3)との1:50の重量比からなる混合物を蒸着し、膜厚60nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度1900(cd/m²)、最大発光輝度3300(cd/m²)、発光効率1.2(1m/W)の発光が得られた。

【0124】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(11)を塩化メチレンに溶解させ、スピンドーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧6Vでの発光輝度3100(cd/m²)、最大発光輝度11300(cd/m²)、発光効率2.4(1m/W)の発光が得られた。

【0125】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(20)を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧6V

での発光輝度3600(cd/m²)、最大発光輝度12400(cd/m²)、発光効率2.5(1m/W)の発光が得られた。

【0126】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(46)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでA1q3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧6Vで発光輝度6400(cd/m²)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は1000時間であった。

【0127】比較例1

化合物(46)の代わりに前記比較化合物Aを成膜して用いる以外は、実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vでの発光輝度は1600(cd/m²)であった。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は260時間であった。

【0128】実施例7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(47)とA1q3を1:50(重量比)の組成比で共蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらにA1q3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧6Vでの発光輝度が7200(cd/m²)、20Vでの発光輝度が57000(cd/m²)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は1200時間であった。

【0129】比較例2

化合物(47)の代わりに前記比較化合物Cを成膜して用いる以外は、実施例15と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧20Vでの発光輝度は21000(cd/m²)であった。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は240時間であった。

【0130】実施例8～36および比較例3～6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、表1の化合物を真空蒸着し、膜厚30nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラー

ト) ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。本実施例の有機EL素子は全て、最大発光輝度35000(cd/m²)以上の高い輝度特性を示した。同様に比較例として、前記比較化

物A~Dを成膜して用いる以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子の発光特性を表2に併せて示す。いずれの場合も、最大発光輝度、最大発光効率共に、本実施例で作成した素子よりも劣っていることは明らかである。

【0131】

【表2】

	化合物	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
実施例 8	化合物(2)	4200	35100	3.5
実施例 9	化合物(3)	4400	38600	3.6
実施例 10	化合物(4)	4700	37600	3.6
実施例 11	化合物(5)	5100	39200	3.6
実施例 12	化合物(7)	4300	36500	3.5
実施例 13	化合物(10)	4800	39800	3.8
実施例 14	化合物(11)	4700	38500	3.7
実施例 15	化合物(18)	4500	37300	3.5
実施例 16	化合物(36)	4400	38900	3.6
実施例 17	化合物(39)	5300	41600	4.1
実施例 18	化合物(44)	5200	39500	3.9
実施例 19	化合物(45)	5200	41100	4.2
実施例 20	化合物(49)	5600	42300	4.3
実施例 21	化合物(50)	5700	43100	4.3
実施例 22	化合物(51)	5600	41900	4.1
実施例 23	化合物(52)	5200	38600	3.9
実施例 24	化合物(53)	5400	37500	4.0
実施例 25	化合物(54)	4800	38800	3.7
実施例 26	化合物(55)	4500	36900	3.6
実施例 27	化合物(56)	4300	37800	3.5
実施例 28	化合物(58)	5300	41300	4.0
実施例 29	化合物(60)	4900	39800	3.8
実施例 30	化合物(64)	4000	36100	3.5
実施例 31	化合物(65)	4200	37200	3.6
実施例 32	化合物(68)	4900	40100	4.0
実施例 33	化合物(70)	4800	39500	3.8
実施例 34	化合物(74)	4300	36500	4.0
実施例 35	化合物(81)	4700	41100	3.9
実施例 36	化合物(87)	4800	40500	3.8
比較例 3	比較化合物A	700	6500	0.6
比較例 4	比較化合物B	1000	9500	0.8
比較例 5	比較化合物C	1600	15000	1.3
比較例 6	比較化合物D	2700	25600	2.0

表中、発光輝度は直流7V印加時の値を表す。

【0132】実施例37

洗净したITO電極付きガラス板上に、 α -NPDを真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(61)とA1q3を1:50の重量比で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いでA1q3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(A1)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

この素子は直流電圧7Vでの発光輝度6800(cd/m²)、最大発光輝度43200(cd/m²)、発光効率4.1(lm/W)の発光が得られた。

【0133】実施例38

発光層として、表1の化合物(4)と化合物(49)を1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度6400(cd/m²)、最大発光輝度39900(cd/m²)、発光効率4.3(lm/W)の発光が得られ

た。

【0134】実施例39

発光層として、表1の化合物(19)とビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:50の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度6500(cd/m²)、最大発光輝度37800(cd/m²)、発光効率4.0(lm/W)の発光が得られた。

【0135】実施例40

発光層として、表1の化合物(33)とα-NPDを1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度7200(cd/m²)、最大発光輝度41300(cd/m²)、発光効率4.2(lm/W)の発光が得られた。

【0136】実施例41

発光層として、表1の化合物(82)と2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンを1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度7400(cd/m²)、最大発光輝度43100(cd/m²)、発光効率4.3(lm/W)の発光が得られた。

【0137】実施例42

発光層として、表1の化合物(50)とDCJTBを100:5の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度5200(cd/m²)、最大発光輝度38200(cd/m²)、発光効率3.4(lm/W)の発光が得られた。

【0138】実施例43

洗浄したITO電極付きガラス板上に、α-NPDを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(12)を真空蒸着して膜厚10nmの第一発光層を形成した後、表1の化合物(49)を真空蒸着して膜厚30nmの第二発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度6600(cd/m²)、最大発光輝度38300(cd/m²)、発光効率3.8(lm/W)の発光が得られた。

【0139】実施例44

10

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4',4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚60nmの第一正孔注入層を得た。次いで、α-NPDを真空蒸着して、膜厚20nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(45)を真空蒸着して、膜厚10nmの発光層を作成し、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、LiFを0.2nm、次いでAlを150nm真空蒸着することで電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度8400(cd/m²)、最大発光輝度43600(cd/m²)、発光効率4.4(lm/W)の発光が得られた。

【0140】実施例45

20

発光層として、表1の化合物(49)とAlq3を1:100の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例44と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度34800(cd/m²)、発光効率4.2(cd/A)の発光が得られた。また、発光輝度5000(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は1500時間であった。

【0141】比較例7

30

化合物(49)の代わりに前記比較化合物Bを用いる以外は、実施例45と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度は13000(cd/m²)であり、発光輝度5000(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は250時間であった。

【0142】実施例46

40

4,4',4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンの代わりに銅フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例45と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度33100(cd/m²)、発光効率4.0(cd/A)の発光が得られた。また、発光輝度5000(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は1700時間であった。

【0143】比較例8

50

化合物(49)の代わりに前記比較化合物Dを用いる以外は、実施例46と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧7Vでの発光輝度15300(cd/m²)であり、発光輝度5000(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は270時間であった。

【0144】以上述べた実施例から明らかなように、本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定する

ものではない。

【0145】

【発明の効果】本発明の有機EL素子用材料に用いて作成した有機EL素子は、従来に比べて高輝度かつ長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得た化合物(2)のテトラヒドロフラン-d₄溶液中での¹H-NMRスペクトルを示す。

【図2】合成例2で得た化合物(3)のトルエン溶液中の発光スペクトルを示す。

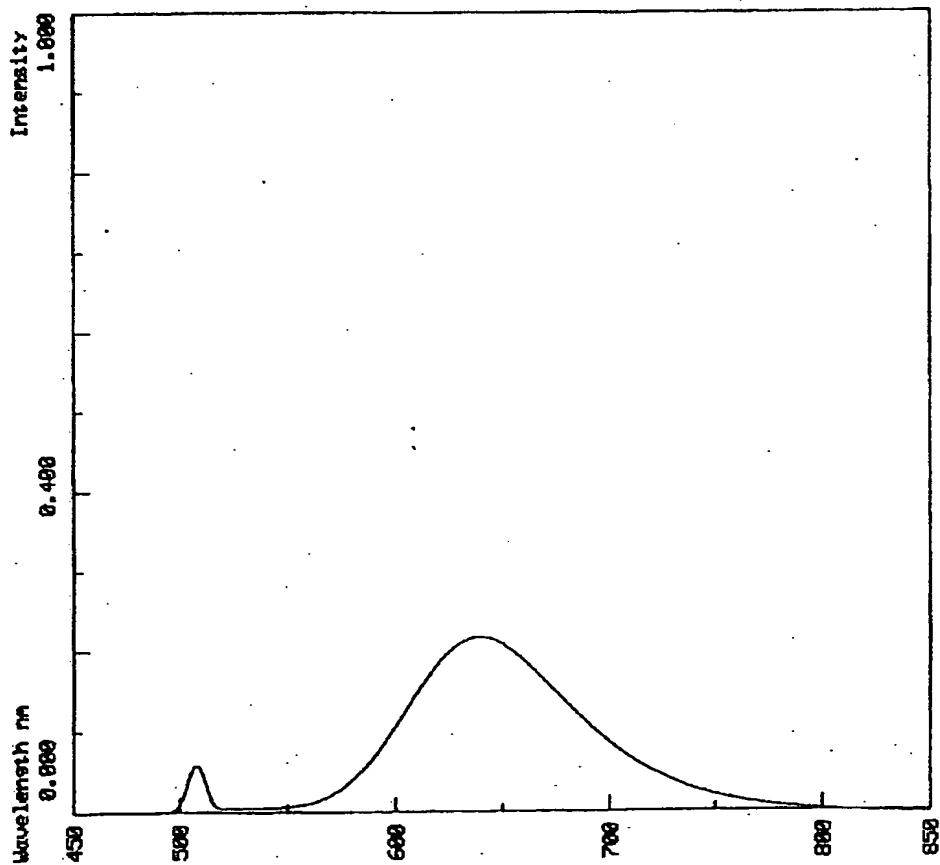
【図3】合成例3で得た化合物(39)のCDCl₃溶液中での¹H-NMRスペクトルを示す。

【図4】合成例4で得た化合物(49)のテトラヒドロフラン-d₄溶液中での¹H-NMRスペクトルを示す。

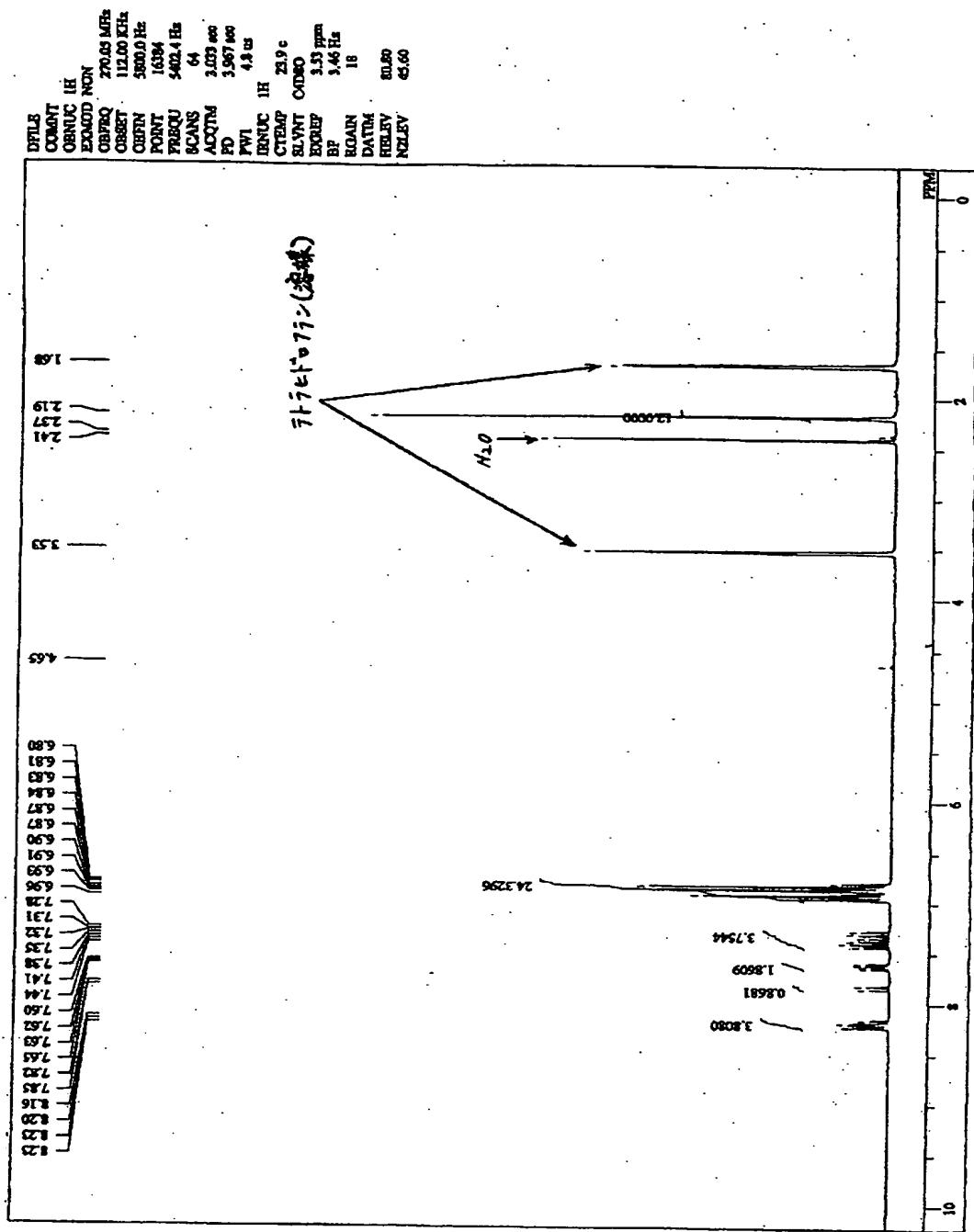
【図5】合成例5で得た化合物(64)のテトラヒドロフラン-d₄溶液中での¹H-NMRスペクトルを示す

(尚、図1、4、5中、¹H-NMRスペクトルはいずれもテトラメチルシランの吸収ピークを基準とする)。

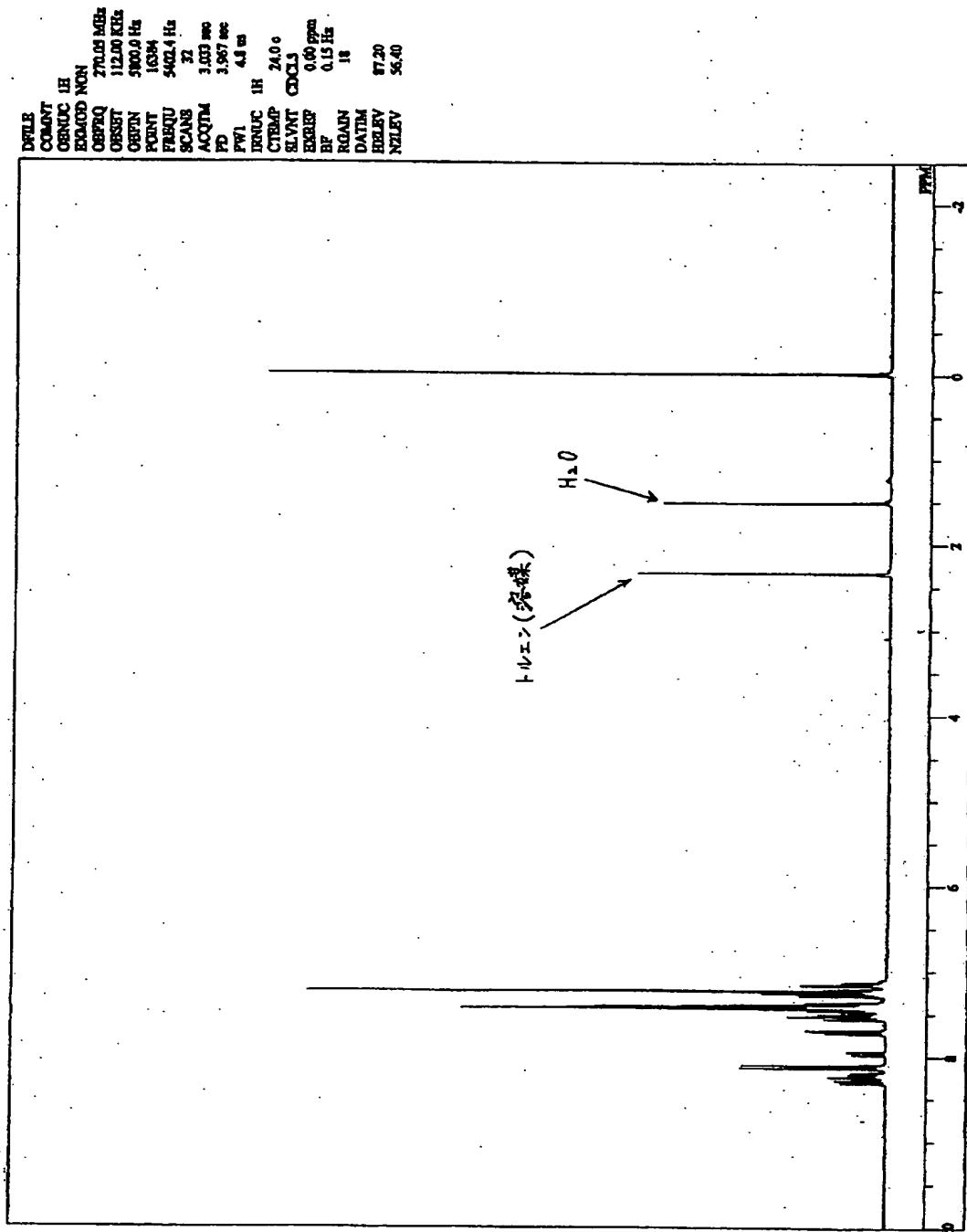
【図2】



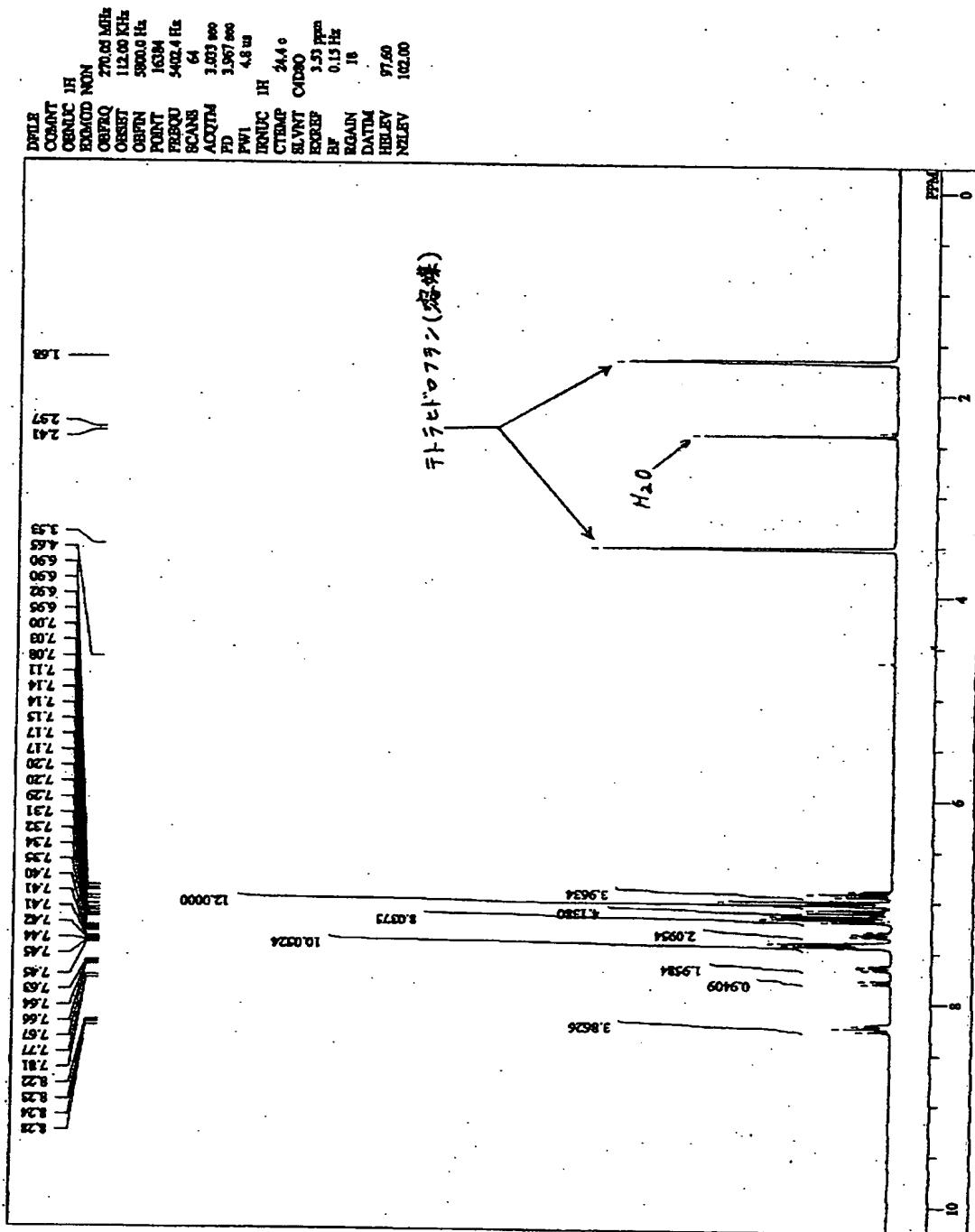
【図 1】



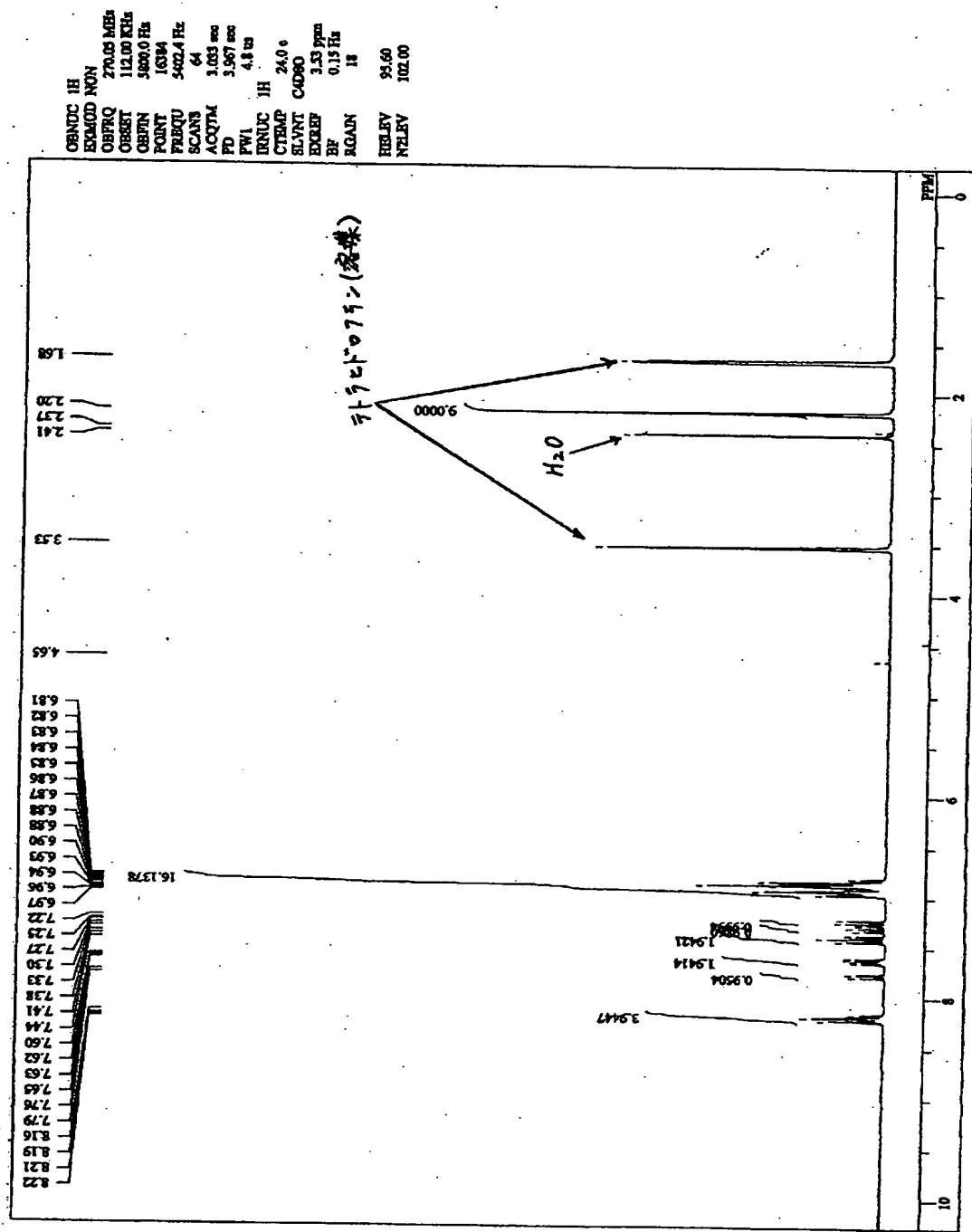
【図3】



【図4】



[図5]



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
// C 07 C 211/54
217/92
217/94
323/37

識別記号

F I
C 07 C 211/54
217/92
217/94
323/37

マークド(参考)

C 0 7 D 209/86
C 0 7 F 7/08

C 0 7 D 209/86
C 0 7 F 7/08

C

(72)発明者 鳥羽 泰正
東京都中央区京橋二丁目 3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 DB03
4C204 BB05 BB09 CB25 DB01 EB01
FB16 GB01
4H006 AA03 AB91 BJ50 BP30 BP60
BU46 BU48 TA04 TB14
4H049 VN01 VP02 VQ35 VR24 VU25